

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-099802

(43)Date of publication of application : 02.04.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09B 29/42

(21)Application number : 2002-265820

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2002

(72)Inventor : FUJIE YOSHIHIKO  
FUJIWARA TOSHIKI

## (54) COLORING COMPOSITION FOR FORMING IMAGE, INK FOR INKJET RECORDING AND INKJET RECORDING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring composition for forming an image that has a good hue and is capable of forming an image having high fastness under various working conditions and various environmental conditions, to provide ink for inkjet recording and an inkjet recording method and to provide a heat-sensitive recording material, a color toner and a color filter.

SOLUTION: The coloring composition for forming the image comprising a cationic azo dye which is a salt of a nitrogen-containing heterocyclic azo dye having an aromatic nitrogen-containing 6-membered heterocyclic ring as a coupling component is provided. The ink for inkjet recording and the inkjet recording method each using the composition are provided. The heat-sensitive recording material, the color toner and the color filter each formed from the composition are provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99802

(P2004-99802A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004. 4. 2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00 E	2H086
B41M 5/00	C09B 29/42 B	4J039
C09B 29/42	B41J 3/04 I O I Y	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2002-265820 (P2002-265820)  
 (22) 出願日 平成14年9月11日 (2002. 9. 11)

(特許庁注：以下のものは登録商標)  
 パブルジェット

(71) 出願人 000005201  
 富士写真フイルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 (74) 代理人 100105647  
 弁理士 小栗 昌平  
 (74) 代理人 100105474  
 弁理士 本多 弘徳  
 (74) 代理人 100108589  
 弁理士 市川 利光  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100090343  
 弁理士 栗字 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な色相を有し、各種使用条件、環境条件下に於いて堅牢性の高い画像を形成可能な、画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナー、ならびにカラーフィルターの提供。

【解決手段】 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とする含窒素複素環アゾ染料の塩であるカチオン性アゾ染料を含有する画像形成用着色組成物、この組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、この組成物から形成された感熱記録材料、カラートナー、ならびにカラーフィルターが提供される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

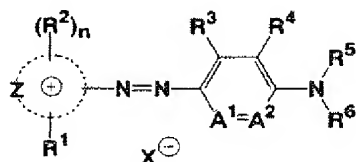
芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分とする含窒素複素環アゾ染料の四級塩であるカチオン性アゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

## 【請求項 2】

アゾ染料が下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成用着色組成物。

一般式 (1)

## 【化 1】



10

上記一般式 (1) 中：

Z は、縮環していてもよい含窒素複素 5 員環の四級塩を表す。

A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は、いずれか一方が窒素原子、他方が -C R<sup>7</sup> = を表す。

R<sup>1</sup> は窒素原子に結合した脂肪族基または芳香族基を表す。

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>7</sup> は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。

30

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

また、R<sup>4</sup> と R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> あるいは R<sup>6</sup> と R<sup>7</sup> が結合して 5 ～ 6 員環を形成してもよい。

X は対アニオンを表す。

n は 0 ～ 3 の整数を表す。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

40

## 【請求項 4】

支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項 3 に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、四級化含窒素複素環式アゾ染料を含む画像形成等に用いられる着色組成物、該着色組成物を含有するインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法に關す

50

る。本発明の着色組成物は、感熱記録材料、カラートナー、およびカラーフィルターにも好ましく応用することができる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。

これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の着色剤（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

#### 【0003】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

#### 【0004】

このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスの他 $\text{SO}_x$ など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、なかでも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

#### 【0005】

電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、特にOver Head Projector（以下OHP）で使用される際に問題となる高い透過性（透明性）、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが例えば特許文献1等に関示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を着色材として使用したトナーが例えば特許文献2等に関示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

#### 【0006】

感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能なこと、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用される着色剤に要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、熱移行性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた着色剤ではこれらの性能をすべて満足するものはない。定着性と耐光性を改良する目的

から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が、例えば特許文献3等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

#### 【0007】

カラーフィルターは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルター色の染料で染色する方法を全フィルター色について順次繰り返すことにより、カラーフィルターを製造することができる。染色法の他にも例えば特許文献4などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルターを製造することができる。これらの方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルターの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い着色剤が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルターでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

#### 【0008】

上記の各用途で使用する着色剤には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光係数が大きいこと等である。

#### 【0009】

従来、アゾ染料のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ染料として、例えば特許文献5等の開示された染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。

これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させたものが開発されている。しかしこれらは、これらはいずれもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本願に係わる発明者らはオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な着色剤を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ染料に関する特許出願としては、例えば特許文献6等が知られているが、当時これらの染料をインクジェットなどの画像形成に用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ染料では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ染料としては色相も不十分であった。

#### 【0010】

またに従来、アクリルおよび酸改質ポリエステルなどの合成紡績繊維の染色のために開発された塩基性染料またはカチオン性染料は、側基をして正に帯電している置換基（例えばテトラアルキルアンモニウム）の導入または比局在化カチオン性系（例えばシアニンまたはアゾ（ジアザシアニン））を含んでなる塩基性発色団のいずれかのために正に帯電している。特許文献7にはインクジェットインクにおいて使用するためのBasic Red 46などのカチオンアゾ染料並びにBasic Red 12などの他のカチオン性マゼンタ染料を含む、種々のカチオン性染料が開示されている。しかしながら、これらの染料はいずれも光堅牢性が不十分である。

#### 【0011】

また、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするカチオン性染料はこれまで全く知られていなかった。

#### 【0012】

#### 【特許文献1】

特開昭62-157051号公報（第5頁参照）

10

20

30

40

## 【特許文献2】

特開平3-276161号公報（第8～9頁参照）

## 【特許文献3】

特開昭60-2398号公報（第7～8頁参照）

## 【特許文献4】

特開平6-35182号公報（実施例参照）

## 【特許文献5】

特開平11-209673号公報（化4参照）

## 【特許文献6】

特開昭49-74718号公報

## 【特許文献7】

米国特許5560996号明細書

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。  
即ち、本発明の目的は、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与え、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いることができる画像形成用着色組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い染料を目指して各種染料化合物誘導体を詳細に検討したところ、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とする含窒素複素環アゾ染料の四級化によって誘導されるカチオン性アゾ染料によって上記問題点を解決可能であることを見出した。

即ち、本発明によれば下記構成の画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナーおよびカラーフィルターが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とする含窒素複素環アゾ染料の四級塩であるカチオン性アゾ染料を含有することを特徴とする画像形成用着色組成物。

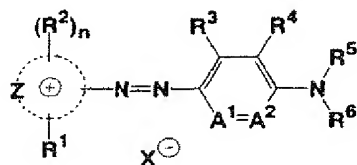
2. 前記アゾ染料のジアゾ成分が含窒素複素環の4級塩構造を有することを特徴とする前記画像形成用着色組成物。

3. 前記のアゾ染料が下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記画像形成用着色組成物。

一般式(1)

## 【0015】

## 【化2】



## 【0016】

上記一般式(2)中：

Zは、縮環していてもよい含窒素複素5員環の四級塩を表す。

A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は、いずれか一方が窒素原子、他方が -CR<sup>7</sup>= を表す。

R<sup>1</sup> は窒素原子に結合した脂肪族基または芳香族基を表す。

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>7</sup> は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。

10

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

また、R<sup>4</sup> と R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> あるいは R<sup>6</sup> と R<sup>7</sup> が結合して 5 ～ 6 員環を形成してもよい。

X は対アニオンを表す。

20

n は 0 ～ 3 の整数を表す。

4. 上記 1 ～ 3 のいずれかに記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

5. 上記 1 ～ 3 のいずれかに記載の着色組成物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

6. 上記 1、2 または 3 に記載の着色組成物を含有することを特徴とするカラートナー。

7. 上記 1、2 または 3 に記載の着色組成物を含有することを特徴とするカラーフィルタ。

8. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、上記 4 に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

30

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔アゾ染料〕

本発明におけるアゾ染料のジアゾ成分の含窒素複素環の例はピリジン環、キノリン環などの含窒素複素 6 員環や、ピラゾール環、トリアゾール環など含窒素複素 5 員環を挙げることができる。本発明では、この含窒素複素環が 4 級塩となっているのが好ましく、4 級塩カチオンが非局在化しているのが好ましい。含窒素複素環の中でも含窒素複素 5 員環が好ましく、以下に上記一般式 (1) で表されるアゾ染料について詳細に説明する。

40

一般式 (1) において、Z は含窒素複素 5 員環の 4 級塩を表し、さらに縮環していてもよい。

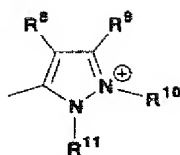
Z の好ましい複素環の例には、ピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。中でも、ピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、イミダゾール環が好ましい。さらに好ましくはピラゾール環、トリアゾール環である。Z の構造例を以下に示す。

【0018】

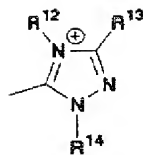
50

## 【化 3】

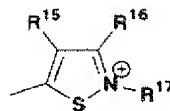
一般式(a)



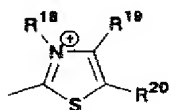
(b)



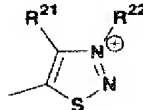
(c)



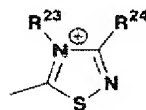
(d)



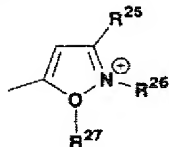
(e)



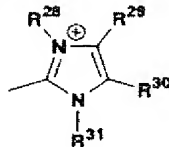
(f)



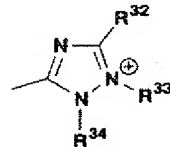
(g)



(h)



(i)



10

20

## 【0019】

上記一般式 (a) ~ (i) の  $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{33}$  は、置換もしくは無置換の脂肪族基または芳香族基を表す。好ましくはアルキル基、アリール基であり、もつとも好ましくはアルキル基である。

上記一般式 (a) ~ (i) の  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$  は、後に説明する置換基  $R^3$ 、 $R^4$  と同じ置換基を表す。

X は、クエン酸イオン、グルコン酸イオン、乳酸イオン、酢酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオンまたはヘキサフルオロリンイオンを表す。好ましくは乳酸イオン、酢酸イオン、ヘキサフルオロリンイオンである。

30

$A^1$  および  $A^2$  は、いずれか一方が窒素原子、他方が  $-CR^7=$  を表すが、 $A^1$  が  $-CR^7=$ 、 $A^2$  が窒素原子を表すものがより好ましい。

$R^7$  は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アミド基、アルキルおよびアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 $R^7$  で表される好ましい置換基はアミノ基であり、さらに好ましいのはアリール基で置換されたアミノ基である。

$R^5$ 、 $R^6$  は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 $R^5$ 、 $R^6$  で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルおよびアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、 $R^5$ 、 $R^6$  が同時に水素原子であることはない。

40

## 【0020】

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリー

50



ルオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

#### 【0021】

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

$R^4$  と  $R^5$  あるいは  $R^5$  と  $R^6$  あるいは  $R^6$  と  $R^7$  が結合して 5 ～ 6 員環を形成してもよい。

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  で挙げた置換基を挙げることができる。

#### 【0022】

以下、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  で表される置換基について詳しく説明する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

#### 【0023】

本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1 ～ 20 であることが好ましく、1 ～ 16 であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

#### 【0024】

本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は 6 ～ 20 であることが好ましく、6 ～ 16 がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび *m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5 員または 6 員環の複素環基が好ましい。置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および 2-フリル基が含まれる。

#### 【0025】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

#### 【0026】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2 ～

10

20

30

40

50

12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0027】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0028】

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0029】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0030】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0031】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0032】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0033】

アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基の置換基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0034】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0035】

10

20

30

40

50

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0036】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0037】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0038】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0039】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキルスルホニルアミノ基、置換基を有するアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキルスルホニルアミノ基、及び無置換のアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0040】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0041】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。  
アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基、フェニルスルフィニル基をあげることができる。

【0042】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ)  $R^5$  および  $R^6$  は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 $R^5$  および  $R^6$  が共に水素原子であることは無い。

10

20

30

40

50

(ロ) Z は、好ましくはピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、であり、さらに好ましくはピラゾール環、トリアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ハ) A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は、いずれか一方が -CR<sup>7</sup>= であり、そして R<sup>7</sup> は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0043】

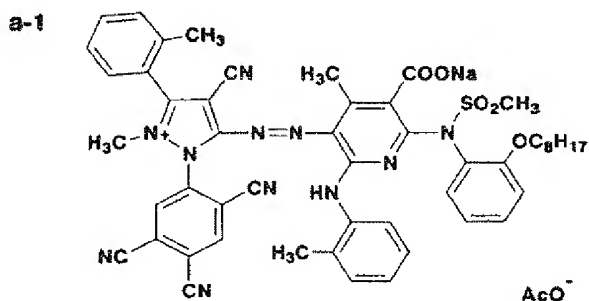
尚、一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0044】

前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

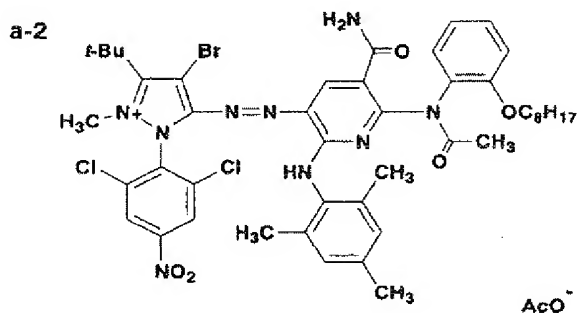
【0045】

【化4】



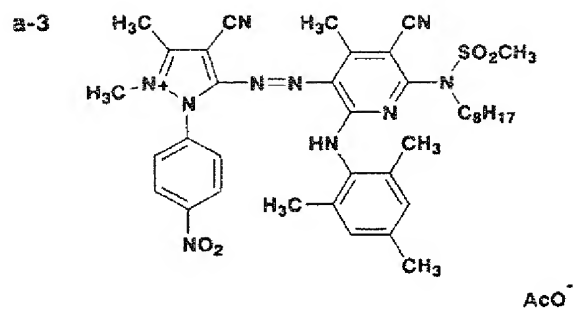
【0046】

【化5】



【0047】

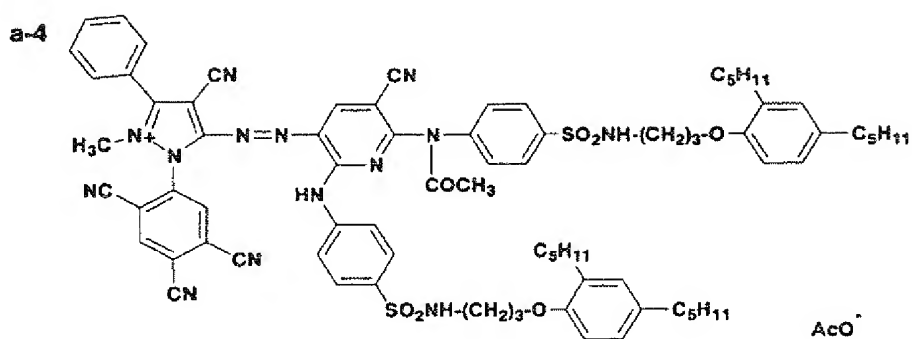
【化6】



10

[ 0 0 4 8 ]

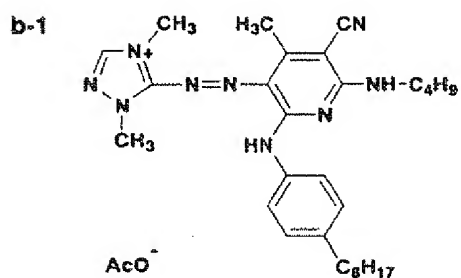
[ 化 7 ]



20

[ 0 0 4 9 ]

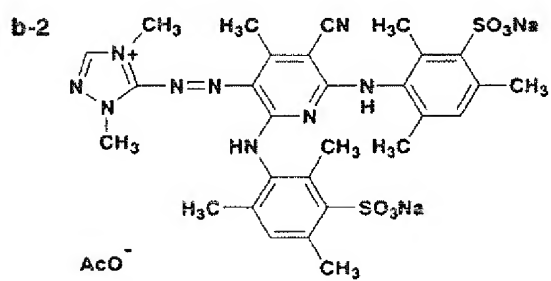
[ 化 8 ]



30

[ 0 0 5 0 ]

[ 化 9 ]

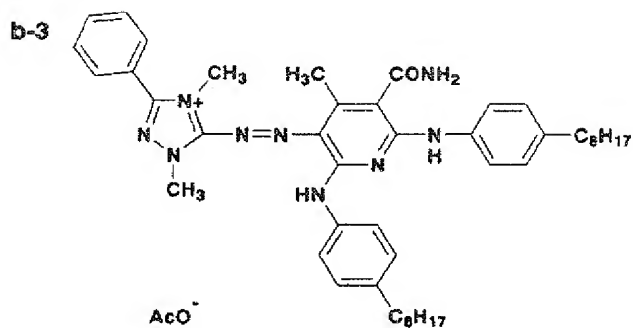


40

[ 0 0 5 1 ]

50

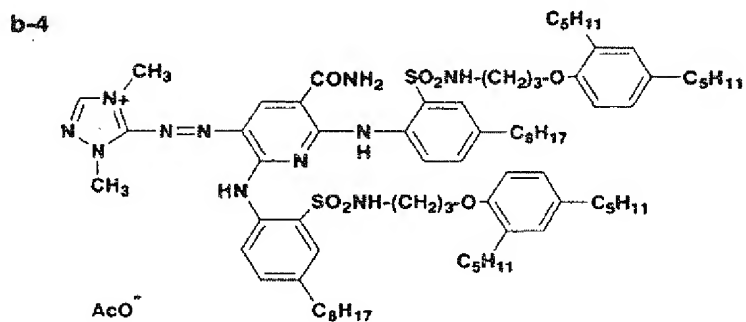
【化 10】



10

【 0 0 5 2 】

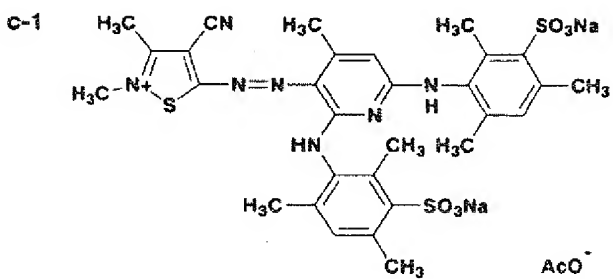
【化 1 1】



20

【 0 0 5 3 】

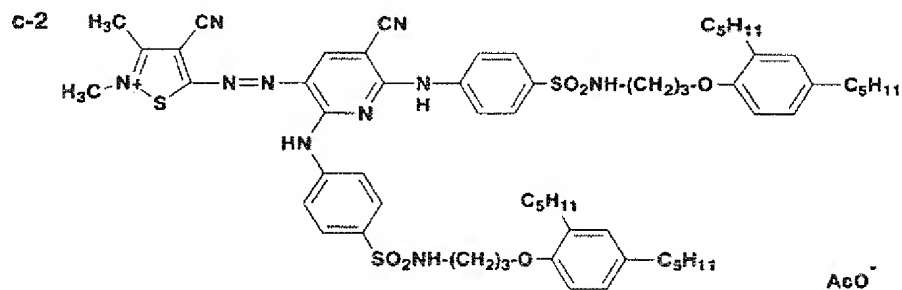
【化 1 2】



30

【 0 0 5 4 】

【化 1 3】



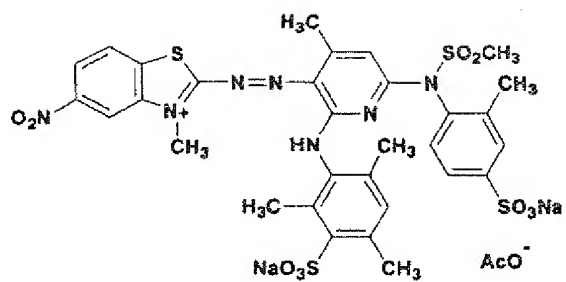
40

【 0 0 5 5 】

【化 1 4】

50

d-1

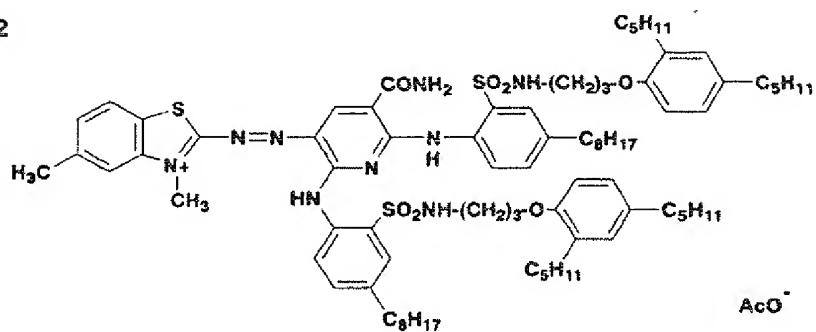


10

【 0 0 5 6 】

【 化 1 5 】

d-2

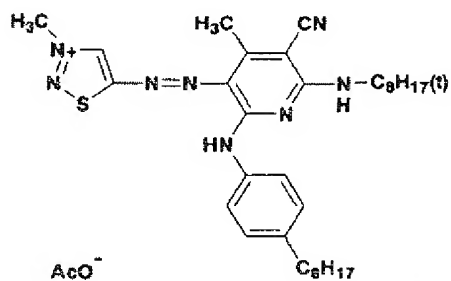


20

【 0 0 5 7 】

【 化 1 6 】

e-1

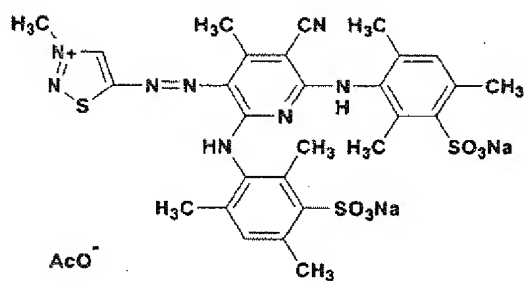


30

【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】

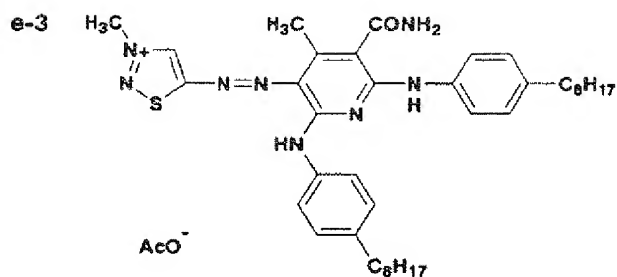
e-2



40

【 0 0 5 9 】

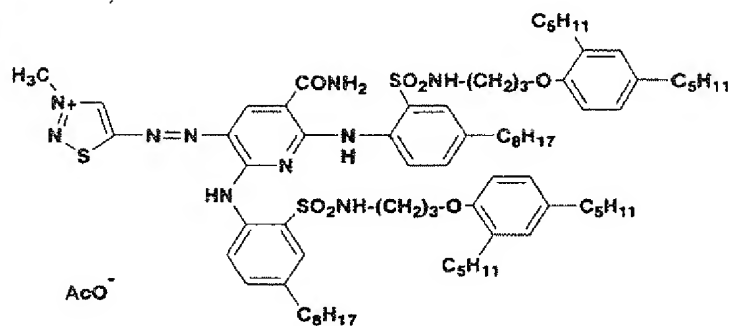
【 化 1 8 】



【 0 0 6 0 】

【 化 1 9 】

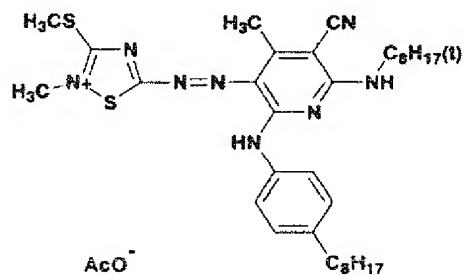
e-4



【 0 0 6 1 】

【 化 2 0 】

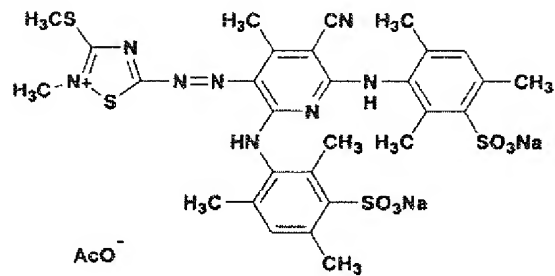
f-1



【 0 0 6 2 】

【 化 2 1 】

f-2



【 0 0 6 3 】

【 化 2 2 】

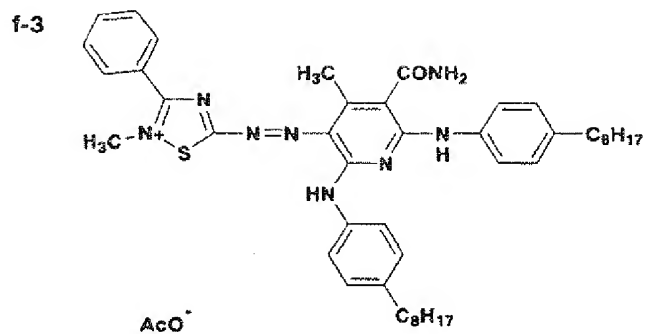
10

20

30

40

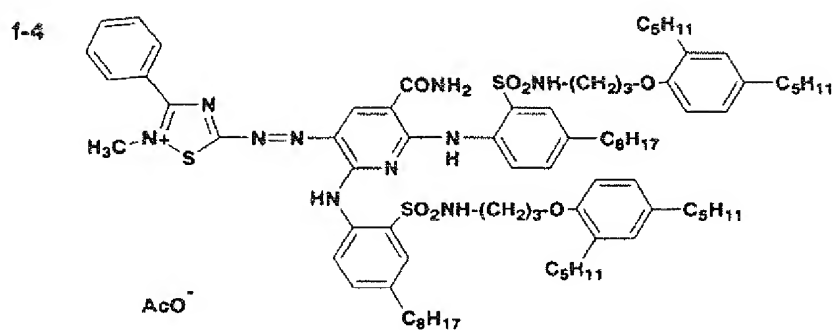




10

[ 0 0 6 4 ]

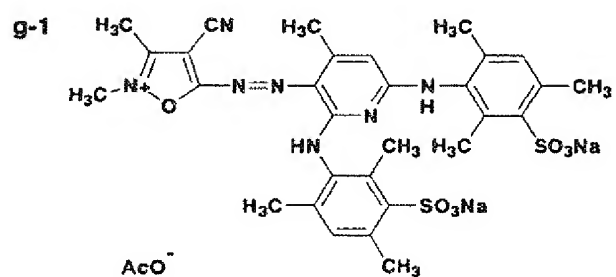
[ 化 2 3 ]



20

[ 0 0 6 5 ]

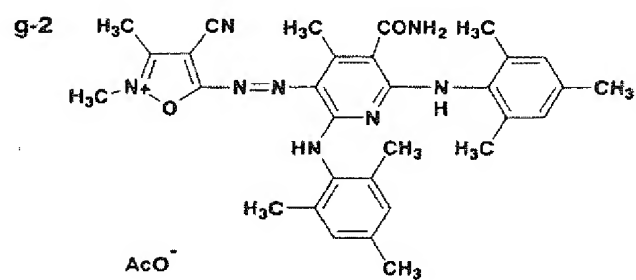
[ 化 2 4 ]



30

[ 0 0 6 6 ]

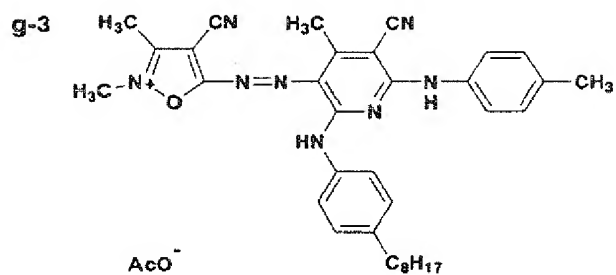
[ 化 2 5 ]



40

[ 0 0 6 7 ]

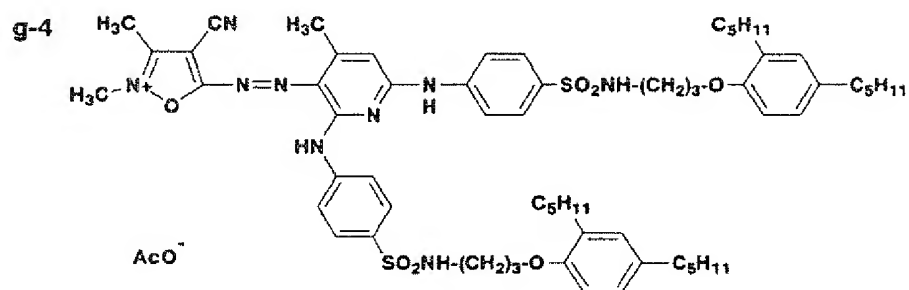
[ 化 2 6 ]



[ 0 0 6 8 ]

10

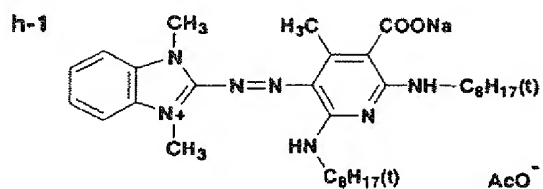
[ 化 2 7 ]



20

[ 0 0 6 9 ]

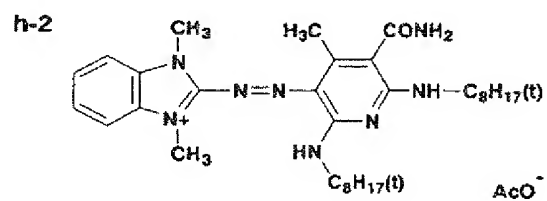
[ 化 2 8 ]



30

[ 0 0 7 0 ]

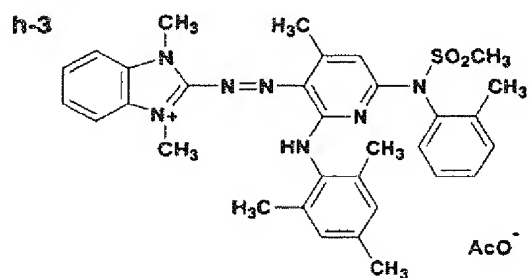
[ 化 2 9 ]



[ 0 0 7 1 ]

40

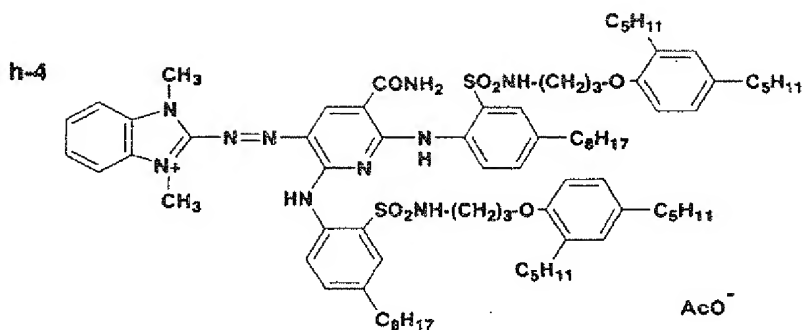
[ 化 3 0 ]



50

【 0 0 7 2 】

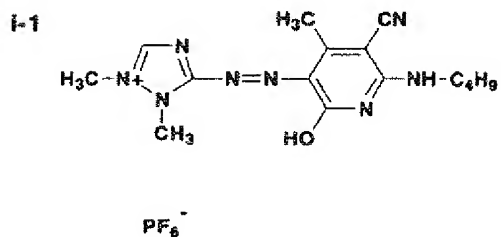
【 化 3 1 】



10

【 0 0 7 3 】

【 化 3 2 】

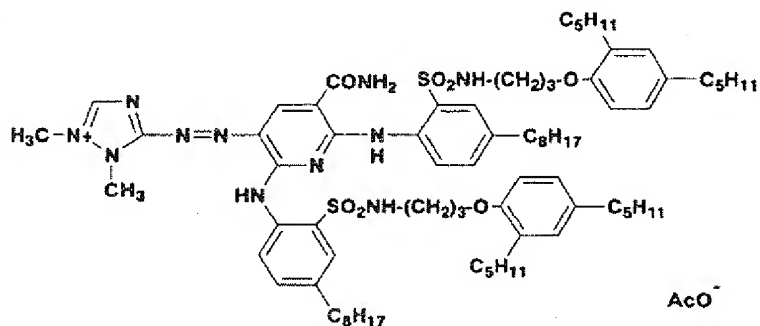


20

【 0 0 7 4 】

【 化 3 3 】

i-2

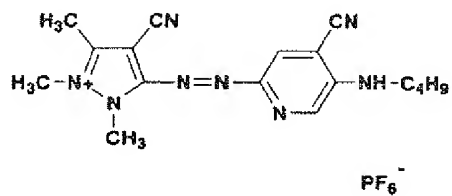


30

【 0 0 7 5 】

【 化 3 4 】

j-1



40

【 0 0 7 6 】

本発明のインクには、前記アゾ染料とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

50

## 【0077】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。

10

## 【0078】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。

20

## 【0079】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってよい。

30

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

## 【0080】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C. I.       ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

40

C. I.       ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C. I.       ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C. I.       ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、

50

- 76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291 C、I、ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199
- C、I、アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C、I、アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126
- C、I、アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C、I、アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C、I、アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172
- C、I、リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
- C、I、リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C、I、リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C、I、リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C、I、リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C、I、ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46
- C、I、ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48
- C、I、ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40
- C、I、ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71
- C、I、ベーシックブラック8、等が挙げられる。

# 【0081】

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編 (1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版 (1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版 (1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊) 等がある。具体的に、

は、有機顔料ではアゾ顔料（アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料）、多環式顔料（フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等）、染付けレーキ顔料（酸性または塩基性染料のレーキ顔料）、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げることができる。

10

#### 【0082】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

20

#### 【0083】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

30

#### 【0084】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラバントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

40

50

## 【0085】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16 など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7 など）を使用してもよい。

## 【0086】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

（i）金属石鹼の性質と応用（幸書房）

（ii）印刷インキ印刷（CMC出版 1984）

（iii）最新顔料応用技術（CMC出版 1986）

（iv）米国特許5,554,739号、同5,571,311号

（v）特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記（iv）の米国特許明細書に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記（v）の公開公報に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

## 【0087】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号公報、欧州特許549486号明細書等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、0.05～1 $\mu$ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

## 【0088】

次に、本発明のインクジェット記録用インクが含有し得る界面活性剤について説明する。本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

## 【0089】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

## 【0090】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記のアゾ染料と、好ましくは界面活性剤とを溶解または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

## 【0091】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

## 【0092】

本発明において用いることができる上記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。なお、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

## 【0093】

前記アゾ染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシル



ベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

#### 【0094】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2, 322, 027号、同第2, 533, 514号、同第2, 772, 163号、同第2, 835, 579号、同第3, 594, 171号、同第3, 676, 137号、同第3, 689, 271号、同第3, 700, 454号、同第3, 748, 141号、同第3, 764, 336号、同第3, 765, 897号、同第3, 912, 515号、同第3, 936, 303号、同第4, 004, 928号、同第4, 080, 209号、同第4, 127, 413号、同第4, 193, 802号、同第4, 207, 393号、同第4, 220, 711号、同第4, 239, 851号、同第4, 278, 757号、同第4, 353, 979号、同第4, 363, 873号、同第4, 430, 421号、同第4, 430, 422号、同第4, 464, 464号、同第4, 483, 918号、同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935, 321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

## 【0095】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

10

## 【0096】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いるアゾ染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

## 【0097】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、*N*, *N*-ジメチル-*N*-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号公報の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

20

30

## 【0098】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

40

## 【0099】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均

50

粒径で好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の119ページに記載がある。

#### 【0100】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\mu\text{l}$ 中で $5\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個以下、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0101】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V. G. AULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許5720551号明細書に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

#### 【0102】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は $50\text{MPa}$ 以上であり、好ましくは $60\text{MPa}$ 以上、更に好ましくは $180\text{MPa}$ 以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0103】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の

各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0104】

本発明で得られたインクジェット記録用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

#### 【0105】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。10  
具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン 20  
、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

#### 【0106】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。 30

#### 【0107】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。 40

#### 【0108】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 30710 50

5の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0109】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

なお、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

#### 【0110】

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、25℃でのインクのpHが8～11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

#### 【0111】

本発明のインクの伝導度は0.01～10S/mの範囲である。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05～5S/mの範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

#### 【0112】

本発明のインク粘度は、25℃において1～30mPa・sである。更に好ましくは1～20mPa・sであり、特に好ましくは2～15mPa・sである。30mPa・sを超

10

20

30

40

50

えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

#### 【0113】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により $25^{\circ}\text{C}$ にて測定した。粘度の単位はパスカル秒（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）であるが、通常はミリパスカル秒（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を用いる。

#### 【0114】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、 $25^{\circ}\text{C}$ において $20\sim 60\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましく、 $25\sim 45\text{ mN/m}$ 以下であることが更に好ましい。表面張力が $60\text{ mN/m}$ を超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を $20\text{ mN/m}$ 以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的で、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して $0.01\sim 20$ 質量%の範囲で用いられることが好ましく、 $0.1\sim 10$ 質量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

#### 【0115】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊るすと、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

#### 【0116】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」〔（株）丸善、p. 69～90（1977）〕に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

#### 【0117】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプロープを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプロープの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

#### 【0118】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の $10\sim 70$ 質量%であること

10

20

30

40

50

がインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字後のべたつき低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防微剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

10

#### 【0119】

本発明のインクジェット用インクは、高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

#### 【0120】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 基を有して実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

20

また、ポリマーラテックスとしては、スチレン-ブタジエンラテックス、スチレン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

30

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0121】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なく済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いら

40

50

れる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0122】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0123】

本発明に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 $\mu\text{m}$ 、坪量は10～250 $\text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインクを受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

#### 【0124】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法(気相法)によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

#### 【0125】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号などの各公報に開示されたものを用いることができる。

#### 【0126】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシ



メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

#### 【0127】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

#### 【0128】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

#### 【0129】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

#### 【0130】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等の公報に記載のものがあげられる。

#### 【0131】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン

10

20

30

40

50

樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0132】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることができる。

【0133】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0134】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0135】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0136】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バック層を含む)には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0137】

本発明のインクに適用されるインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット)方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0138】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用すること

10

20

30

40

50

もできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0139】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0140】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0141】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0142】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0143】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に音波振動を加えることもできる。

音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の音波エネルギーを予めインクの製造工程に加えて気泡を除去しておくものである。

音波振動は、通常、振動数20kHz以上、好ましくは40kHz以上、より好ましくは50kHzの超音波である。また音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

【0144】

即ち、上記少なくとも音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中

10

20

30

40

50

の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時またはその後に実施することが好ましい。

音波振動を加える工程における、音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

#### 【0145】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものを使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

#### 【0146】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は $0.1\text{pl}$ 以上 $100\text{pl}$ 以下である。打滴体積の好ましい範囲は $0.5\text{pl}$ 以上 $50\text{pl}$ 以下であり、特に好ましい範囲は $2\text{pl}$ 以上 $50\text{pl}$ 以下である。

#### 【0147】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

#### 【0148】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

#### 【0149】

本発明においてインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は $1\text{kHz}$ 以上である。

写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600dpi（1インチあたりのドット数）以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

ここで、駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。

打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能である。

#### 【0150】

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。ピエゾを駆動する信号により打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

この打滴周波数を10KHzに設定すると、100マイクロ秒ごとにヘッドは駆動され、400マイクロ秒で1ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を400マイクロ秒に1/600インチすなわち約42ミクロン移動するように設定することにより、1.2秒に1枚の速度でプリントすることが出来る。

#### 【0151】

本発明の印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平11-170527号公報に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平5-229133号公報に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッド28を覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平7-276671号公報に開示されるものが好適である。また、ヘッド近傍には特開平9-277552号公報に開示されるような気泡を排除するためのフィルターを備えることが好適である。また、ノズルの表面は特願2001-016738号明細書に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

本発明のインクジェット記録方法は、上記一般式(1)で表される少なくとも1種の染料を、水性媒体中に溶解及び/または分散してなるインクジェット記録用インク組成物を、記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が2m/sec以上、好ましくは5m/sec以上であることが特徴である。

打滴速度を制御するには、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。

また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

#### 【0152】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

##### 【実施例1】

##### （水性インクの調製）

下記の成分に脱イオン水を加えて1Lとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、必要に応じてKOH10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

ーインク液Aの組成ー

10

20

30

40

50

・本発明のアゾ化合物（例示化合物 a - 4）

8 . 5 g / L

・ジエチレングリコール

150 g / L

・尿素

37 g / L

・グリセリン

30 g / L

・トリエチレングリコールモノブチルエーテル

130 g / L

・トリエタノールアミン

6 . 9 g / L

・ベンゾトリアゾール

0 . 08 g / L

・サーフィノール465

10 g / L

・PROXEL XL

3 . 5 g / L

【0153】

アゾ染料を、下記表1に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Lを調製した。

【0154】

（画像記録及び評価）

インク液A～Lを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。

得られた画像について、色相と光堅牢性および耐オゾンガス性を評価した。

色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、○は色相が最良、△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

【0155】

光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC、165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(Ci - Cf) / Ci\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0156】

耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として、三段階で評価した。

【0157】

【表1】

インク	染料	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性
A (本発明)	a-4	○	○	○
B ( // )	b-4	○	○	○
C ( // )	c-2	○	○	○
D ( // )	d-2	○	○	○
E ( // )	e-4	○	○	○
F ( // )	f-4	○	○	○
G ( // )	g-4	○	○	○
H ( // )	h-2	○	○	○
I (比較例)	比較染料 1	○～△	×	×
J ( // )	//	2 ×～△	△	×
K ( // )	//	3 △	△	×
L ( // )	//	4 ○	△	×

10

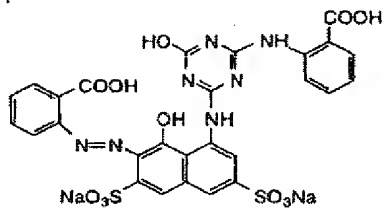
【0158】

比較染料 1～4 の構造を下記する。

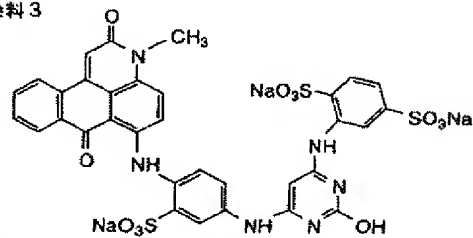
【0159】

【化35】

比較染料 1

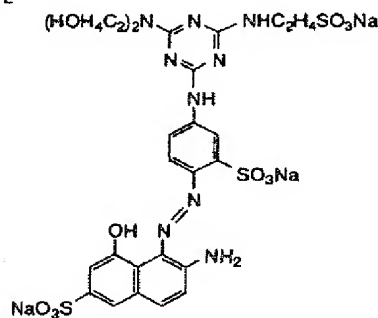


比較染料 3

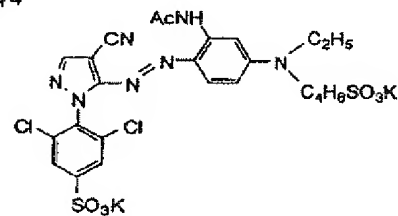


20

比較染料 2



比較染料 4



30

【0160】

表 1 に示すように、本発明のインク液 A～H から得られたマゼンタ画像は、比較インク液 1～L から得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、本発明のインク液 A～H を用いて得られた画像は、光堅牢性、耐オゾンガス性が優れていた。

40

【0161】

更に、インク液 A～H を用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJA4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表 1 と同様の結果が得られた。

【0162】

〔実施例 2〕

（試料 201 の作製）

50

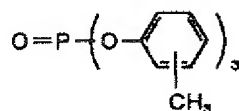
アゾ染料（例示化合物 a-4）4.83 g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04 gを、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22 g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63 g及び酢酸エチル50 ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500 mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600 barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140 g、グリセリン50 g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7 g、脱イオン水900 mlを添加してインクを作製した。

10

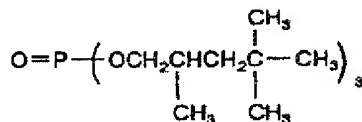
【0163】

【化36】

S-2



S-11



20

【0164】

（試料202～205の作製）

試料201のアゾ染料（例示化合物 a-4：油溶性染料）を下記表2のアゾ染料（油溶性染料）に変更した以外は、試料201と同様に試料202～205を作製した。こうして得られた試料201～205の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を下記表2に示す。

【0165】

（画像記録及び評価）

30

インク試料201～205及び比較試料（インク1～L）について下記評価を行った。その結果を下記表2に示す。

なお、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0166】

&lt;色調&gt;

記録した画像の390～730 nm領域のインターバル10 nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定義し、下記A、B、Cの三段階評価を行った。

40

【0167】

好ましいa\*：76以上、

好ましいb\*：-30以上0以下

A：a\*、b\*ともに好ましい領域

B：a\*、b\*の一方のみ好ましい領域

C：a\*、b\*のいずれも好ましい領域外

【0168】

&lt;紙依存性&gt;

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比

50



較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0169】

<耐水性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階評価した。

【0170】

<耐光性>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1または2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0171】

<耐オゾン性>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0172】

【表2】

インク	染料	平均粒子 サイズ (nm)	色調	紙 依存性	耐水性	耐光性	耐 オゾン性
201	a・4	55	A	A	A	A	A
202	b・4	58	A	A	A	A	A
203	c・2	65	A	A	A	A	A
204	e・4	58	A	A	A	A	A
205	g・4	70	A	A	A	A	A
インク I	比較染料 1	-	B	B	B	B	C
J	//	2	-	B	B	A~B	B
K	//	3	-	B	B	B	B
L	//	4	-	A~B	B	A~B	C

【0173】

表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0174】

〔実施例3〕

実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0175】

〔実施例4〕

本発明の染料（例示化合物a-1）3質量部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名 ハイマーTB-1000F（三洋化成製）〕100質量部をポー

ルミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1～20マイクロを選択し、トナーとした。このトナー10質量部に対しキャリア鉄粉（商品名 EFV250/400；日本鉄粉製）900質量部を均一に混合し現像剤とした。また、表3に示す色素を、染料の場合は3質量部、顔料の場合は6質量部使用してトナーを作成した以外は、同様にして表3に記載される現像剤を調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔商品名 NP-5000；キャノン（株）製〕で複写を行った。

#### 【0176】

評価テストは、表3に示す色素を用いた現像剤によって実施例1と同様の画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像（紙上の画像）および透過画像（OHP画像）を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は $0.7 \pm 0.05$  (mg/cm<sup>2</sup>)の範囲で評価した。

#### 【0177】

得られた画像について、色相、光堅牢性および透明性を評価した。

色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表3に示す。下記表3中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

光堅牢性については、記録した直後の画像濃度 $C_i$ を測定した後、ウェザーメーター（アトラスC、165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(C_i - C_f) / C_i\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。評価結果を下記表3に示す。下記表3中、色素残存率が90%以上の場合を○、90～80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

#### 【0178】

OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。

日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、650nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70～80%を△、70%以下を×とした。

以上の結果を表3に示す。

#### 【0179】

#### 【表3】

	染料	色相	光堅牢性	透明性
本発明	a-1	○	○	○
本発明	a-2	○	○	○
本発明	a-3	○	○	○
本発明	b-1	○	○	○
比較例1	比較染料5	○	×	○
比較例2	比較染料6	△	△	△
比較例3	C.I. Pigment Red 57:1	×	○	×
比較例4	C.I. Pigment Red 122	×	○	×

#### 【0180】

比較染料の構造を下記する。

#### 【0181】

#### 【化37】

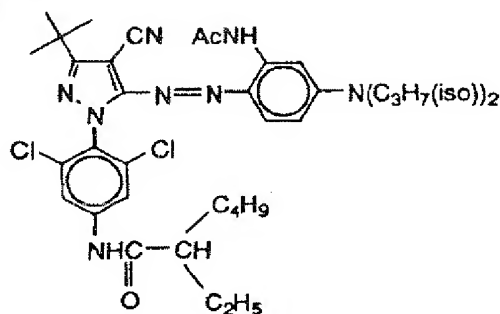
10

20

30

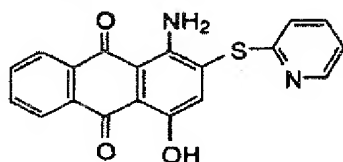
40

比較染料 5



10

比較染料 6



特開平7-209912の  
実施例1の化合物

【0182】

20

表3から明らかなように、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高いOHP品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

【0183】

〔実施例5〕

<熱転写色素供与材料の作成>

支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ6 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製）を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5 $\mu$ mとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料（5-1）を作成した。

30

（熱転写色素供与層用塗料組成物）

・染料 a-1

10ミリモル

・ポリビニルブチラール樹脂

3g

（電気化学製デンカブチラール5000-A）

・トルエン

40cc

・メチルエチルケトン

40cc

・ポリイソシアネート（武田薬品製 タケネートD110N）

0.2cc

40

次に、上記染料 a-1 を表4に記載の他の染料に変えた以外は、上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与材料及び比較用熱転写色素供与材料（5-2）～（5-5）をそれぞれ作成した。

【0184】

<熱転写受像材料の作成>

支持体として厚み150 $\mu$ mの合成紙（王子油化製YUPO-FPG-150）を用い、表面に下記受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8 $\mu$ mとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオーブン中で30分間行った。

50

(受像層用塗料組成物)

- ・ポリエステル樹脂（東洋紡製バイロンー２８０）  
22 g
- ・ポリイソシアネート（大日本インキ化学製ＫＦ－９０） 4 g
- ・アミノ変性シリコンオイル（信越シリコン製ＫＦ－８５７） 0.5 g
- ・メチルエチルケトン  
85 c c
- ・トルエン  
85 c c
- ・シクロヘキサノン  
15 c c

10

【０１８５】

上記のようにして得られた熱転写色素供与材料（５－１）～（５－５）と熱転写受像材料とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力０．２５Ｗ／ドット、パルス巾０．１５～１５ミリ秒、ドット密度６ドット／ｍｍの条件で印字を行い、受像材料の受像層にマゼンタ色の染料を像状に染着させたところ、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。

次に、上記のようにして得られた記録済の各熱転写受像材料を５日間、Xeライト（１７０００ルクス）で照射し、色像の光安定性（光堅牢性）を調べた。ステータスＡ反射濃度１．０を示す部分の照射後のステータスＡ反射濃度を測定し、照射前の反射濃度１．０に対する残存率（百分率）でその安定度を評価した。結果を表４に記した。

20

【０１８６】

【表４】

熱転写供与材料	染料	最大濃度	光堅牢性	備考
5-1	a-1	1.8	89%	本発明
5-2	a-2	1.7	90%	//
5-3	a-3	1.6	92%	//
5-4	b-1	1.6	88%	//
5-5	比較染料 7	1.8	52%	比較例

30

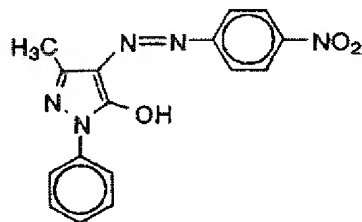
【０１８７】

比較染料の構造を下記する。

【０１８８】

【化３８】

比較染料 7



40

【０１８９】

上記のように、本発明の染料を用いた熱転写色素供与材料から受像層に転写された画像は色相が鮮やかであり、比較用の染料を用いた場合と比較して光堅牢性に優れていた。

【０１９０】

〔実施例６〕

以下の方法でカラーフィルターを製造した。

50

シリコンウェハーに、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、染料及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所（株）製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i（NA=0.40）により行った。又、現像液は住友化学工業（株）製SOPD又はSOPD-Bを用いた。

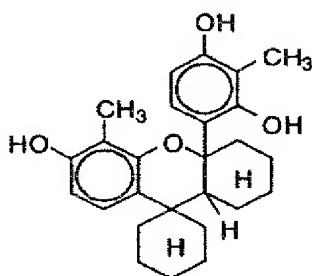
#### 【0191】

（ポジ型レジスト組成物の調製）

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比=5/5/7.5）混合物から得られたクレゾールノブラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量4300）3.4質量部、下式

#### 【0192】

【化39】



20

#### 【0193】

で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均2個の水酸基がエステル化されている）1.8質量部、ヘキサメトキシシメチロール化メラミン0.8質量部、乳酸エチル2.0質量部及び表5に示すマゼンタ染料を1質量部混合してポジ型レジスト組成物を得た。

#### 【0194】

（カラーフィルターの作製）

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウェハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウェハーを露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150度で15分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

#### 【0195】

（比較用カラーフィルターの作製）

上記で用いた本発明のマゼンタ染料に代えて、チバガイギー社製オラゾールピンク（マゼンタ染料）1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウェハーにスピンコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウェハーを露光後、アルカリ現像して1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃で10分加熱して比較用マゼンタカラーフィルターを得た。

#### 【0196】

（評価）

得られたマゼンタカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。スペクトルを重ねて長波側、短波側共に切れが急峻の場合を○とし、どちらか一方のみが急峻の場合を△とし、どちらも急峻でない場合を×とし、三段階評価を行った。

また、ウェザーメーター（アトラスC.I65）を用いて、キセノン光（85000lx）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率で光堅牢性を評価した。

50

結果を表5に示した。

【0197】

【表5】

	染料	吸収特性	光堅牢性
本発明	a-1	○	90%
〃	a-2	○	88%
〃	a-3	○	85%
〃	b-1	○	86%
比較例	オラゾールピンク	△	67%

○：良好

△：何とか許容できる

×：許容できる

【0198】

表5に示される結果より、以下のことが明らかである。

比較用カラーフィルターと比べて、本発明の染料を用いたカラーフィルターは、スペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れる。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れている。

【0199】

【発明の効果】

本発明の画像形成用着色組成物は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料を用いているので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与えることができる。特に、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色の為に染色液などの調製に好ましく用いられる。本発明の上記着色組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法は、良好な色相を有し、しかも光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。

本発明の上記着色組成物から形成された感熱記録材料は、光堅牢性に優れ、色相が鮮な画像を与える。

本発明の上記着色組成物から形成されたカラートナーは、光堅牢性に優れ、忠実な色再現と高いOHP品質を示す。

また、本発明の上記着色組成物から形成されたカラーフィルターは、色再現性および光堅牢性に優れる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 藤江 賀彦

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA56

4J039 AD06 AD08 AD09 AD10 AD12 AD23 BC07 BC09 BC12 BC16

BC20 BC36 BC40 BC50 BC51 BC52 BC53 BC55 BC72 BC73

BC74 BC75 BC76 BC77 BC78 BC79 BE02 BE12 BE15 BE22

CA06 EA15 EA35 EA40 GA24